

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2000 EPO. All rts. reserv.

2348475

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 53027483 A2 780314 <No. of Patents: 001>

EVALUTION OF MATERIAL STRUCTURE (English)

Patent Assignee: HITACHI LTD

Author (Inventor): SHIMADA JIYUICHI; KOBAYASHI KEISUKE; KATAYAMA RIYOUUSHI; KOMATSUBARA KIICHI

IPC: *G01N-021/00; G01J-003/44

JAPIO Reference No: *020062E001953;

Language of Document: Japanese

Patent Family:

| Patent No | Kind | Date | Applic No | Kind | Date |
|--------------------|------|--------|-------------|------|----------------|
| JP 53027483 | A2 | 780314 | JP 76101657 | A | 760827 (BASIC) |

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 76101657 A 760827

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53-27483

⑤Int. Cl²:
G 01 N 21/00
G 01 J 3/44

識別記号

⑥日本分類
113 A 31
113 D 4

庁内整理番号
7458-23
6807-49

⑦公開 昭和53年(1978)3月14日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑧材料構造の評価法

⑨特 願 昭51-101657

⑩出 願 昭51(1976)8月27日

⑪發明者 嶋田寿一
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内
同 小林啓介
国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

⑫發明者 片山良史

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

同 小松原毅一

国分寺市東恋ヶ窪1丁目280番
地 株式会社日立製作所中央研
究所内

⑬出願人 株式会社日立製作所

東京都千代田区丸の内一丁目5
番1号

⑭代理 人 弁理士 薄田利幸

明細書

発明の名称 材料構造の評価法

特許請求の範囲

材料のラマン散乱スペクトル中の1または2以
上のスペクトル帯に注目し、その半値巾、または
スペクトルピークの子その部分の散乱強度が該材
料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加すること
を利用して該材料の結晶性を測定することを特徴
とする材料構造の評価法。

発明の詳細な説明

本発明はSiその他の材料の結晶性、主として
多結晶の粒径をラマンスペクトルの形状から評価
する方法を提供するものであり、特に該材料の構
造が非晶質、多結晶、单結晶と広範囲に変化ない
しは存在する場合に特に有効を方法に開するもの
である。

例えばSi薄膜をシラン(SiH₄)の熱分解によ
つて石英板上に被着する場合600℃以下で被着、
または被着後熱処理した場合は非晶質となり、
700℃以上では多結晶となる。この様子は電子

顕微鏡で観測出来るが試料を真空中に入れる必
要があるので簡便でない。しかも多結晶の場合
結晶の軸がある程度そろうと回折像にスポットが
現われ、結晶性についての定量的な評価が困難で
ある。この点ラマン分光法を用いれば真空は不要
であり、Siの様に結晶形が立方晶の場合にはラ
マン散乱に異方性が無いので結晶方位を考慮する
必要が無く、簡便に使用出来る。加えて不純物や
格子欠陥に起因するラマン散乱が観測出来る場合
には不純物等の同定が出来る可能性もある。この
様に本発明の方法を用いれば非晶質から多結晶、
单結晶にわたる広範囲の材料構造を簡便に評価出
来る。次にラマン散乱は材料中の格子振動等によ
る光の非弾性散乱であり、その散乱の前後でエネ
ルギーと運動量が保存する必要がある。第1図は
結晶中に於ける格子振動の分散関係を略記したも
のである。ブリアンゾーン端の波数 ω は $\sim 10^9$
 cm^{-1} 程度であるのに対し、光の波数 k は可視光近
傍を考えると $\sim 10^5 \text{cm}^{-1}$ 程度であるからラマン
散乱過程によつて散乱される格子振動は図の

$q \approx 0$ 近傍のモードのみであることがわかる。一
次のラマン散乱過程を考えると第2図に示すと
く $q \approx 0$ 近傍の格子振動の放出、吸収に対応して
入射光エネルギーの低エネルギー側および高エネ
ルギー側に散乱光が現われる。これらを通常各々
ストークス線、アンチストークス線と呼ばれてい
る。これらの散乱光の波数と入射光の波数の差は
 $\pm \Delta \nu$ となる。ラマンスペクトルは通常 $\pm \Delta \nu$ に対して
その散乱強度を示す。

今多結晶中のラマン散乱を考える。粒径が小
さくなつてくると(粒径を D とする) $2 \pi / D$ 程
度の波数の不確定が出てくる。各結晶中の分散
関係は第1図と変わらないと考えて良いからラマン
スペクトルには上述の波数のずけによって変化す
ると考えて良い。普通固体中の格子振動の分散関
係は第1図に示した様に光学分析では波数が大き
くなるとエネルギーは下がる。そのため前述の波
数 ν の不確定さの増加はラマンピークより $\Delta \nu$ の
小さい側の散乱強度の増加として観測されこと
になる。

ルの変化の割合は少ないので普通である。そのた
め評価に利用するには有利でないことが多い。

本発明の特徴および効果は下記の実施例から明
らかとなるであろう。

実施例 1

本発明を用いて、 Si 薄膜の構造の評価を行
う方法を述べるラマンスペクトルを得るための入射
光としてここでは Kr イオンレーザーの 6428 Å
の波長の単色光を用いた。この波長は Si 結晶の
バンドギャップより大きなエネルギーに対応する
のでこの光の Si 中への侵入距離は単結晶の場合
で約 10 μm の浅さであり、非晶質ではさらに
浅くなつて 1000 μm 超度となる。このことは薄
膜試料の測定にはかえつて好都合である。その反
面光と試料の相互作用距離がそれだけ短くなる
から測定器は高感度を要求される。本実施例で用
いた測定装置は出力 100 mW の Kr イオンレ
ーザーを光源とし、ダブルモノクロメータで試料上
りのラマン散乱光を分離し、光電子増倍管を用い
た光子計数方式の光検出器および記録計で検出、

第3図は Si について非晶質から多結晶、単結
晶までの種々の試料についての一次のラマンスペ
クトルの $\pm \Delta \nu$ の部分を示す。図を見れば明らかに
非晶質を除く試料ではピークより $\Delta \nu$ の大き
い側は単結晶の場合に一致しており、第1図の
分散関係で $\nu = 0$ でエネルギーが最高となること
に対応している。第3図に示すとく単結晶の場合は
熱処理温度が低下するにしたがつて $\Delta \nu$ の小
さい側の散乱強度が強くなつていている。これは上述の
波数の不確定の増加によつて、より大きな波数領域
まで散乱が可能となることを意味し、このことは
分散関係から明らかに $\Delta \nu$ の小さい側の散乱強度が強
くなることに対応している。この様に前もつて分散
関係を調べておけば、微結晶粒径を測定出来ること
になる。上記説明は一次のラマン散乱について述べたが二次以上のラマン散乱スペクトルについても同様に利用出来る。しかし、
2次のラマン散乱では波数、エネルギー共その保
存則が散乱に関与する格子振動の合計について成
立すれば良いので、波数の不確定によるスペクト

記録する。

本評価法の有効性を明らかにするための試料と
して約 1 μm の Si 薄膜を石英板上にシラン
(SiH_4) の熱分解法によつて接着したもの用
いた。この場合接着時の基板温度によつて Si 薄
膜の構造が変化する。第3図はそれらの試料のラ
マンスペクトルの主要部分である。結晶状態の
 Si はダイヤモンド型の結晶構造を持ち、完全共
有結合結晶であるから一次のラマン活性を格子振
動は横型および縦型光学モードであり、両者は錯
退している。そのため観測される一次のラマンスペ
クトルはたゞ一つのピークを与えることになる。
そのピークが第3図の 525 cm^{-1} に現われてい
る。第1図の分散関係で図うと $q \approx 0$ の光学モ
ードの格子振動を放出する過程に対応する。

第3図から明らかに 600°C 以上の基板
温度で接着した場合、一次のラマンスペクトルピ
ークの高 $\Delta \nu$ 側は基板温度に依らず、単結晶の場
合と一致している。一方 $\Delta \nu$ の小さい側はその散
乱強度が基板温度の上昇と共に減少し、単結晶の

場合に近づく。これらのこと実は第1図の分散関係から次の様に理解出来る。Si被着時の基板温度が下がると多結晶粒径が小さくなる。そのため波数に対するラマン散乱の選択則がゆるくなり、大きな波数の振動も散乱可能となる。しかし分散関係から明らかなることく $q=0$ の振動数が最も高いから波数に関する選択則がゆるくなつても Δk の大きい側の散乱強度はほとんど変化しない。しかし Δk の小さい側の散乱強度は基板温度の低下と共に増加することになる。基板温度がさらに低くなり 650°C 以下になるとピークの位置そのものが変化し低波数側にずれる。これは分散関係そのものが変化したと考えるべきである。電子顕微鏡の実験によれば(N. Nagashima & N. Kubota: JAP 14 1105 (1975)) 600°C 以下では非晶質であることがわかつてあり、図中のスペクトルは非晶質Siの分散関係に対応していると考えてよい。この様にして本実施例ではラマン散乱強度を2種の異なる波長(例えば 525cm^{-1} と 500cm^{-1})で測定し、その比を求ることによ

以上のスペクトル帯に注目しその半値巾、またはスペクトルピークのすその部分の散乱強度が該材料の結晶性が悪くなるにしたがつて増加することを利用して該材料の結晶性を簡便に測定する材料構造の評価法。

- (2) (1)の評価法において、特に散乱強度が大きい一次のラマンスペクトル帯の低波数シフト側の散乱強度が格子欠陥その他の不規則性によつて増加することを利用した該材料の結晶性の評価法。
- (3) (2)の評価法において被評価材料のラマンスペクトルが非晶質と結晶質で大きく異なること、特に一次のラマンスペクトルが非晶質になると低波数シフト側にずれることを利用した非晶質と結晶質の判別法。

図面の簡単な説明

第1図結晶材料中の格子振動の分散関係を説明する図、第2図は一次のラマン散乱過程を説明する図、第3図はシラン(SiH₄)の熱分解によつてSi薄膜を製作する際の基板温度の変化に対するラマンスペクトルの変化を示す図、第4図はラ

り、結晶性の良否を評価することが出来る。

第4図は透過形電子顕微鏡像から測定した多結晶Si薄膜の平均粒径と同一試料のラマンスペクトルの測定から求めた Δk が 525cm^{-1} および 500cm^{-1} におけるラマン散乱強度比の関係を示したものである。またスペクトルピークの位置も粒径に対してプロットしてある。一度この様な関係を求めておけばラマン散乱強度比を測定するだけで平均粒径を求めることが出来る。

また非晶質と多結晶の明確な定義は無いが、通常電子顕微鏡像でぼやけたリングパターンが出る状態を非晶質と呼ぶと、第4図では平均粒径30μの試料は非晶質であることがわかつてある。この事実に対応してラマンピークが Δk の小さい側にずれるから、このピークシフトを測定することにより非晶質と多結晶の判定も出来ると言う特長をも併せ持つ方法である。

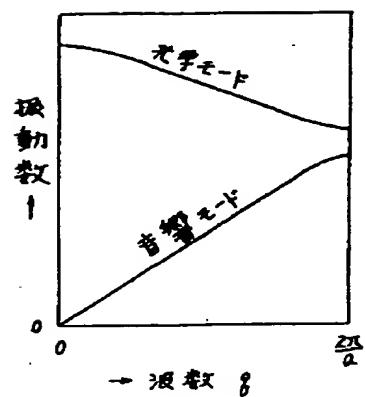
以下、本発明の測定法の要点をまとめると次の様になる。

(1) 材料のラマン散乱スペクトル中の1または2

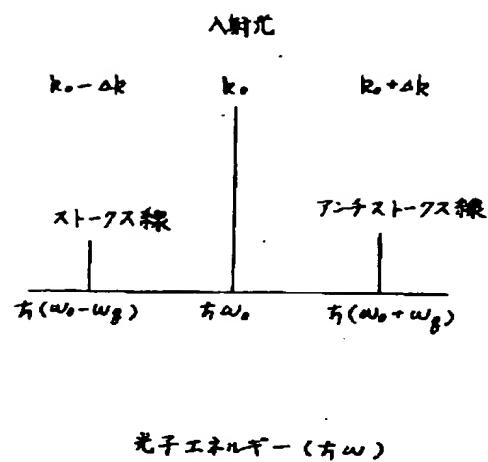
マン散乱スペクトルからSi膜中の平均結晶粒径が求めることを説明する図である。

代理人弁理士薄田利

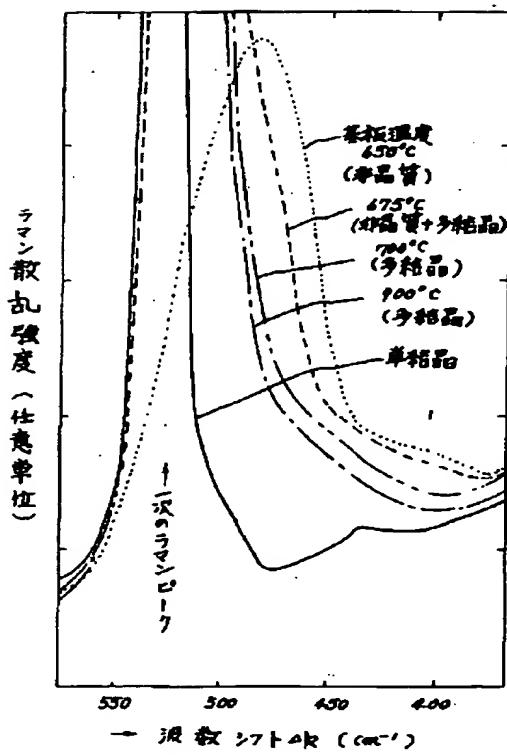
第1図



第2図



第3図



第4図

